

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re PATENT APPLICATION of :
Sang-Mi LEE et al. :
Serial No.: [NEW] : Mail Stop Patent Application
Filed: February 10, 2004 : Attorney Docket No. SEC.1116
For: CLEANING SOLUTION AND METHOD OF CLEANING A SEMICONDUCTOR
SUBSTRATE USING THE SAME

CLAIM OF PRIORITY

U.S. Patent and Trademark Office
2011 South Clark Place
Customer Window, Mail Stop Patent Application
Crystal Plaza Two, Lobby, Room 1B03
Arlington, VA 22202

Sir:

Applicants, in the above-identified application, hereby claim the priority date under
the International Convention of the following Korean application:

Appln. No. 10-2003-0012428 filed February 27, 2003

as acknowledged in the Declaration of the subject application.

A certified copy of said application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

VOLENTINE FRANCOS, PLLC



Adam C. Volentine
Registration No. 33,289

12200 Sunrise Valley Drive, Suite 150
Reston, Virginia 20191
Tel. (703) 715-0870
Fax. (703) 715-0877

Date: February 10, 2004



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0012428
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 02월 27일
Date of Application FEB 27, 2003

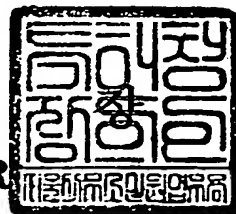
출원 인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 03 월 18 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.02.27
【발명의 명칭】	세정액 및 이를 이용한 기판의 세정방법
【발명의 영문명칭】	Cleaning Solution and Method of Cleaning semiconductor wafer
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	박영우
【대리인코드】	9-1998-000230-2
【포괄위임등록번호】	1999-030203-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이상미
【성명의 영문표기】	LEE, Sang Mi
【주민등록번호】	760224-2806517
【우편번호】	442-812
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 971-1 롯데아파트 945동 30호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	황진호
【성명의 영문표기】	HWANG, Jin Ho
【주민등록번호】	730325-1333216
【우편번호】	442-813
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 1044-1
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	손일현
【성명의 영문표기】	SOHN, Il Hyun
【주민등록번호】	750514-1551817

【우편번호】 442-813
【주소】 경기도 수원시 팔달구 영통동 984-7 202
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 박영우 (인)
【수수료】
【기본출원료】 20 면 29,000 원
【가산출원료】 7 면 7,000 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 18 항 685,000 원
【합계】 721,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

세정액 및 이를 이용한 반도체 기판의 세정 방법이 개시되어 있다. 상기 세정액은 10 내지 35 중량%의 불화수소산(HF) 10 내지 35 중량%의 불화암모늄(NH₄F) 30 내지 80 중량%의 탈 이온수(H₂O)를 포함하고 있다. 상기와 같은 조성비를 갖는 세정액은 기판의 베벨부, 기판의 저면 및 모니터링 기판의 상면에 존재하는 질화막을 기판의 손상 없이 종래의 세정액 보다 빠르게 제거할 수 있다.

【대표도】

도 1

【명세서】**【발명의 명칭】**

세정액 및 이를 이용한 기판의 세정방법 {Cleaning Solution and Method of Cleaning semiconductor wafer}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 제1실시예로서 기판의 베벨 부위에 존재하는 질화막을 제거하기 위한 방법을 나타내는 공정 순서도이다.

도 2는 본 발명의 제2실시예로서 기판의 저면에 존재하는 질화막을 제거하기 위한 방법을 나타내는 공정 순서도이다.

도 3은 본 발명의 제3실시예로서 측정용 기판을 재활용하기 위한 세정 방법을 나타내는 공정 순서도이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<4> 본 발명은 세정액 및 이를 이용한 기판의 세정 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 반도체 기판의 베벨 부위 및 반도체 기판의 저면에 흡착되어 있는 질화막을 제거하는데 적합한 세정액 및 이를 이용한 기판의 세정 방법에 관한 것이다.

<5> 일반적으로, 반도체 장치는 증착, 포토리소그래피, 식각, 화학적 기계적 연마, 세정, 건조 등과 같은 단위 공정들의 반복적인 수행에 의해 제조된다. 상기 단위 공정들 중에서 세정 공정은 각각의 단위 공정들을 수행하는 동안 반도체 기판의 표면에 흡착되

어 있는 이물질 또는 불필요한 막을 제거하는 공정으로서, 최근 반도체 기판 상에 형성되는 패턴이 미세화되고, 패턴의 종횡비(aspect ratio)가 커짐에 따라 더욱도 중요시되고 있다.

<6> 다층의 도전층이 적용되는 메모리 장치에서 도전층과 도전층 사이에 존재하는 층간절연막의 높이가 더욱 높아짐에 따라 상기 도전층들을 연결하기 위한 콘택 플러그의 공정 마진을 확보하기 위해 게이트 스페이서 및 셀프얼라인 식각방법을 적용하여 콘택홀을 형성해야 한다. 그리고, 저저항을 가지면서도 일렉트로 마이그레이션 특성이 우수한 구리금속을 사용하여 층간절연막에 구리 금속배선을 형성하기 위해서는 다마신 공정을 적용하여 해야한다.

<7> 상술한 바와 같이 셀프 얼라인 공정 및 다마신 공정을 적용하여 금속배선을 형성하기 위해서는 질화막 및 산화막의 형성 공정이 필수적으로 수행되어야 하는데 그러나, 상기 질화막 및 산화막 형성공정시 상기 막질들이 기판의 상면에만 형성되지 않고, 기판의 베벨 부위 및 기판의 저면에 일부 형성된다.

<8> 이렇게 상기 기판의 베벨 부위 및 기판의 저면에 형성되어 있는 산화막 및 질화막은 반도체 소자를 형성하기 위한 단위 공정을 수행하는 도중에 기판 상으로 떨어져 나와 불량을 초래하는 파티클로 작용하기 때문에 반도체 소자의 수율 저하시키는 문제점을 초래한다.

<9> 그리고, 반도체 증착공정에서 막질의 두께관리 및 막질의 성능향상을 위하여 사용되는 모니터링 기판 및 더미 기판은 일정 횟수를 사용한 이후 디캡(Decap)공정을 수행하여 다시 사용하거나 폐기처분을 하고 있는 실정이다.

- <10> 이와 같이, 모니터링 기판 및 더미 기판의 재활용하기 위한 디캡(Decap) 공정은 웨이퍼의 대구경화로 인한 웨이퍼의 원가 상승으로 인하여 그 중요성이 높다. 하지만, 상기 디캡 공정시 상기 기판의 손상이 초래되기 때문에 상기 기판의 생명주기가 짧아지는 문제점이 초래된다.
- <11> 상기와 같은 문제점을 최소화하기 위해, 상기 기판의 베벨 부위 및 기판의 저면에 존재하는 막질의 제거 및 모니터링 기판을 활용하기 위한 세정방법이 요구되고 있다. 상기 반도체 공정을 수행하는 중에서 세정액을 사용하여 세정하는 다양한 예는 다음과 같다.
- <12> 일본 공개 특허 평8-306651호에서는 반도체 기판을 세정하기 위한 불화물 이온이 0.15mol 이상을 함유한 조성물을 개시하고 있다. 또한, 미국 특허 제5,709,756호에서는 기판 상에 형성된 유기물을 제거하기 위해 하이드로 옥시아민과 불화암모늄으로 이루어진 세정액이 개시되어 있다.
- <13> 한국 공개 특허 제2000-061342호에서는 기판 상에 존재하는 불순물(polymer) 및 산화막을 제거하기 상기 기판을 황산 보일($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$)세정액, 묽은 불산($\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$)세정액 및 SC1 (standard Clean 1)세정액을 이용하여 순차적으로 세정하는 방법이 개시되어 있다.
- <14> 일본 공개 특허 평8-083792호에서는 실리콘 기판에 대하여 실리콘 질화막의 식각 공정시 높은 식각율을 갖는 조성물이 개시되어 있다. 여기서, 상기 조성물은 인산용액 중에서 1중량% 이하의 불화수소 또는 불화암모늄을 포함하고 있다.
- <15> 그러나, 상기 예시된 세정액 및 세정 방법은 반도체 기판 상에 존재하는 유기물 또는 폴리머들을 제거하거나, 인산 세정액을 적용하여 질화막을 제거하는 특성을 갖고 있

기 때문에 기판의 베벨 부위 및 기판의 저면 존재하는 질화막을 기판의 손상 없이 제거하기 위한 방법으로는 적합하지 않다. 또한, 상기 예시된 세정액은 질화막에 대한 식각속도가 용이하지 않아 세정공정의 시간 증가로 인한 반도체 제조공정의 스루풋의 감소를 초래한다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <16> 따라서, 본 발명의 제1목적은 기판에 존재하는 질화막을 상기 기판의 손상 없이 보다 빠르게 제거하는데 적합한 세정액을 제공하는데 있다.
- <17> 본 발명의 제2목적은 반도체 기판의 베벨(Bevel) 부위에 존재하는 질화막을 기판의 손상 없이 보다 빠르게 제거하는데 적합한 기판의 세정방법을 제공하는데 있다.
- <18> 본 발명의 제3목적은 반도체 기판의 저면에 존재하는 질화막을 기판의 손상 없이 보다 빠르게 제거하는데 적합한 기판의 세정방법을 제공하는데 있다.
- <19> 본 발명의 제4목적은 측정용 기판의 상면에 존재하는 질화막을 기판의 손상없이 디캡(Decap)하기 위한 기판의 세정방법을 제공하는데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

- <20> 상기 제1 목적을 달성하기 위한 본 발명은,
- <21> 10 내지 35 중량%의 불화수소산(HF), 10 내지 35 중량%의 불화암모늄(NH₄F) 및 30 내지 80 중량%의 탈 이온수(H₂O)를 포함하는 질화막 제거용 세정액을 제공하는데 있다.
- <22> 상기 제2 목적을 달성하기 위한 본 발명은,
- <23> 10 내지 35 중량%의 불화수소산(HF), 10 내지 35 중량%의 불화암모늄(NH₄F) 및 30 내지 80 중량%의 탈 이온수(H₂O)를 포함하는 세정액을 마련한다. 이어서, 상기 세정액을

반도체 기판의 베벨 부위로 제공함으로써 상기 반도체 기판의 베벨 부위에 흡착되어 있는 막질을 제거한다. 이어서, 상기 반도체 기판의 베벨 부위에 잔류하는 세정액을 제거하기 위해 상기 반도체 기판을 린스한다. 그리고, 상기 반도체 기판을 건조시키는 단계를 포함하는 세정방법을 제공하는데 있다.

<24> 상기 제3목적은 달성하기 위한 본 발명은,

<25> 10 내지 35 중량%의 불화수소산(HF), 10 내지 35 중량%의 불화암모늄(NH₄F), 30 내지 80 중량%의 탈 이온수(H₂O)를 포함하는 세정액을 마련한다. 이어서, 상기 세정액에 반도체 기판을 함침시킴으로써 상기 반도체 기판의 저면에 흡착되어 있는 막질을 제거한다. 이어서, 상기 반도체 기판에 잔류하는 세정액을 제거하기 위해 상기 반도체 기판을 린스한다. 그리고, 상기 반도체 기판을 건조시키는 단계를 포함하는 세정방법을 제공하는데 있다.

<26> 상기 제4목적은 달성하기 위한 본 발명은,

<27> 10 내지 35 중량%의 불화수소산(HF), 10 내지 35 중량%의 불화암모늄(NH₄F) 및 30 내지 80 중량%의 탈 이온수(H₂O)를 포함하는 세정액을 마련한다. 이어서, 상기 세정액에 측정용 기판을 함침시킴으로써 상기 측정용 기판의 상면에 증착되어 있는 질화막을 상기 측정용 기판의 하부막질의 손상 없이 제거한다. 이어서, 상기 측정용 기판에 잔류하는 세정액을 제거하기 위해 상기 기판을 린스한다. 그리고, 상기 측정용 기판을 건조시키는 단계를 포함하는 세정방법을 제공하는데 있다.

<28> 따라서, 상술한 바와 같은 특성을 갖는 세정액은 상기 반도체 기판의 베벨 부위 및 저면에 흡착되어 질화막 또는 질화막/산화막을 기판의 손상 없이 제거할 수 있을 뿐만

아니라 측정용 기판 상에 존재하는 질화막을 종래의 세정액 보다 빠르게 제거할 수 있는 특성을 갖고 있다. 이로 인해, 원치 않는 기판의 일부 영역에 흡착되어 있는 질화막을 제거하는 세정 시간을 단축시켜 반도체 장치 제조의 스루풋을 향상시킬 수 있다.

<29> 이하, 본 발명의 세정액 및 세정 방법을 상세하게 설명한다.

<30> 세정액

<31> 본 발명의 세정액은 반도체 제조 공정에서 널리 사용되는 불화수소산(HF) 및 불화암모늄(NH_4F)에 탈 이온수(H_2O)를 희석시켜 형성되며 질화막을 하부막질의 손상없이 보다 빠르게 제거할 수 있는 특성을 갖는 세정액이다. 여기서, 상기 "불화수소산 및 불화암모늄은 종래에 반도체 기판에 형성된 산화막을 제거하는데 가장 널리 사용되는 La1 용액의 중심 구성요소에 해당한다.

<32> 상기 본 발명의 세정액은 종래의 La1 용액과 동일한 구성요소를 함유하고 있지만, 불화수소산, 불화암모늄 및 탈 이온수의 혼합 조성비가 종래의 La1 용액과 상이하게 다르기 때문에 산화막 뿐만 아니라 질화막에 대한 식각률이 매우 우수한 특성을 갖고 있다.

<33> 즉, 본 발명의 세정액은 반도체 기판의 베벨 부위 및 반도체 기판의 저면에 존재하는 질화막, 산화막 및 이들의 혼합막들을 기판의 손상 없이 빠르게 제거할 수 있는 특성을 갖고 있으며, 측정용 기판인 모니터링 기판 또는 더미 기판의 상면에 존재하는 질화막을 디캡(Decap)하는 공정시 상기 기판들의 하부막질의 손상 없이 상기 질화막을 용이하게 제거할 수 있는 특성을 갖고 있다.

- <34> 또한, 본 발명의 세정액은 종래의 질화막을 제거하는데 사용되는 인산 세정액보다 낮은 점성을 갖고 있기 때문에 미세한 노즐을 적용하여 기관의 베벨 부위로 분출시켜 세정하는 공정이 가능할 뿐만 아니라 탈 이온수에 의해 쉽게 제거될 수 있는 특성을 갖고 있다.
- <35> 여기서, 상기 세정액에 포함되어 있는 불화수소산은 산화물에 대한 식각률이 매우 우수한 특성을 갖는다는 것이 종래에 널리 알려져 있기 때문에 본 발명의 세정액이 산화막에 대하여 매우 우수한 식각율을 갖는다는 설명은 별도로 언급하지 않겠다.
- <36> 상기와 같은 특성을 갖는 식각액은 기관에 존재하는 불필요한 질화막을 제거할 수 있는 세정액으로서 10 내지 35 중량%의 불화수소산(HF), 10 내지 35 중량%의 불화암모늄(NH_4F) 및 30 내지 80 중량%의 탈 이온수(H_2O)의 조성비를 갖는 것이 바람직하다.
- <37> 상기 본 발명의 세정액에 포함되어 있는 불화수소산(HF)의 함량이 10중량% 미만이면, 상기 세정액에 의한 질화막의 식각속도가 현저하게 감소되기 때문에 상기 공정의 스루풋을 향상시키기 위한 질화막의 식각공정이 용이하지 않는 문제점이 발생된다.
- <38> 또한, 상기 불화수소산(HF)의 함량이 35 중량%를 초과하면, 상기 질화막의 식각속도를 향상시킬 수 있지만 세정공정을 수행하는 동안 세정 장치의 손상 및 작업자에게 해를 끼칠 수 있는 흠(fume)이 다량 발생되기 때문에 바람직하지 않다.
- <39> 따라서, 상기 세정액에 포함되어 있는 불화수소산(HF)의 함량은 상기 세정액의 총 중량%에서 10 내지 35 중량%의 범위를 갖는 것이 바람직하다.

- <40> 상기 세정액에 포함되어 있는 불화암모늄(NH_4F)의 함량이 10 중량% 미만이면, 상기 질화막을 식각하기 위해 세정액에 존재하는 불소이온의 생성이 원활하지 않기 때문에 상기 세정액에 의한 질화막의 식각속도가 현저하게 감소되는 문제점이 발생된다.
- <41> 또한, 세정액에 포함되어 있는 상기 불화암모늄(NH_4F)의 함량이 35중량%를 초과하면, 상기 세정액에 포함되어 질화막을 식각하는데 가장 큰 영향을 주는 불화수소의 조성비가 상대적으로 낮아지기 때문에 질화막의 식각속도가 감소되어 반도체 제조공정의 스루풋이 현저하게 감소된다.
- <42> 따라서, 본 발명의 세정액에 포함되어 있는 불화암모늄(NH_4F)의 함량은 상기 세정액의 총 중량%에서 10 내지 35 중량%의 범위를 갖는 것이 바람직하다.
- <43> 상기 세정액에 포함되어 있는 탈 이온수(H_2O)의 함량이 30중량% 미만이면, 상기 세정액에 포함되어있는 불화수소산(HF) 및 불화암모늄(NH_4F)의 함량이 상대적으로 증가하기 때문에 불소이온의 급격한 증가로 인해 세정공정을 수행하는 동안 세정 장치의 손상 및 작업자에게 해를 끼칠 수 있는 흠(fume)이 다량 발생되어 바람직하지 않다.
- <44> 또한, 상기 세정액에 대한 탈 이온수(H_2O)의 함량이 80중량%를 초과하면, 상기 세정액에 포함되어 있는 불화수소산(HF) 및 불화암모늄(NH_4F)의 함량이 상대적으로 감소하여 질화막을 식각하는데 필요한 불소이온의 생성이 원활하지 않다. 이로 인해, 상기 세정액에 의한 질화막의 식각속도가 현저하게 감소되기 때문에 세정 공정의 스루풋이 향상되지 않는 문제점이 발생된다.
- <45> 따라서, 본 발명의 세정액에 포함되어 있는 탈 이온수(H_2O)의 함량은 상기 세정액의 총 중량%에서 30 내지 80 중량%의 범위를 갖는 것이 바람직하다.

<46> 그리고, 상기 본 발명의 세정액은 불화수소산, 불화암모늄 및 탈이온수의 조성비뿐만 아니라 세정 공정시 적용되는 세정액의 온도에 따라 기판에 존재하는 질화막을 식각하는 속도가 달라진다.

<47> 즉, 상기 세정액은 온도가 높을수록 질화막에 대한 높은 세정 효과를 나타내기 때문에 상기 온도는 적절하게 조절함으로써 질화막의 식각속도 효과적으로 컨트롤 할 수 있다.

<48> 여기서, 본 발명의 세정액을 세정 공정에 적용하기에 바람직한 온도는 15 내지 35℃이고, 보다 바람직한 온도는 20 내지 30℃를 유지해야 한다.

<49> 상기 세정액의 온도가 15℃ 미만이면, 기판에 존재하는 질화막 또는 질화막/산화막이 제거될 수 있는 식각속도가 감소되는 문제점이 발생하기 때문에 바람직하지 않고, 상기 세정액의 온도가 35℃를 초과하면, 상기 기판에 존재하는 질화막 또는 질화막/산화막이 제거되는 식각속도가 매우 우수하지만 불소이온의 증가로 인한 세정장치의 손상 및 인체에 해로운 흡이 발생하기 때문에 바람직하지 않다.

<50> 기판의 세정 방법

<51> 기판에 존재하는 질화막 또는 산화막/질화막을 제거하기 위한 본 발명의 세정 방법은, 먼저 10 내지 35 중량%의 불화수소산(HF), 10 내지 35 중량%의 불화암모늄(NH₄F) 및 30 내지 80 중량%의 탈 이온수(H₂O)를 포함하는 질화막 및 산화막 제거용 세정액을 마련한다.

- <52> 이어서, 본 발명의 세정액에 기판을 함침시키거나, 상기 기판이 일측부로 세정액을 제공함으로써 상기 기판의 일측면에 존재하는 질화막 또는 질화막/산화막을 제거할 수 있다.
- <53> 여기서, 상기 기판은 질화막, 산화막/질화막 및 질화막/산화막 형성공정 중에서 선택된 어느 하나의 공정이 수행된 기판이고, 상기 기판의 일측면은 기판의 베벨 부위, 기판의 저면 및 측정용 기판의 상면에 해당한다. 그리고, 상기 세정액의 온도는 15 내지 35℃를 유지하는 것이 바람직하고 보다 바람직하게는 20 내지 30℃로 유지해야한다.
- <54> 상기 세정액의 온도가 15℃ 이하일 경우에는 상기 기판의 일측면에 흡착되어 있는 질화막을 제거하는데 오랜 시간이 소요되고, 35℃ 이상일 경우에는 상기 질화막을 빠른 시간내에 제거될 수 있으나 상기 기판의 하부 박질 및 세정조의 손상이 발생하지 않도록 식각을 컨트롤하기가 매우 어렵다.
- <55> 이어서, 상기 세정 공정이 수행된 기판에 잔류하는 세정액을 제거하기 위해서 기판을 탈 온수에 함침시켜 린스(rinse)한 후 상기 기판을 건조시킨다.
- <56> 상기와 같은 방법을 적용하여 기판의 베벨 부위, 기판의 저면에 존재하는 질화막 및 질화막/산화막들을 효과적으로 제거할 수 있음으로 반도체 제조 공정시 파티클로 인한 반도체 소자의 불량을 방지할 수 있다.
- <57> 또한, 측정용 기판인 모니터링 기판 및 더미 기판 상에 존재하는 질화막을 하부막질의 손상 없이 보다 빠르게 제거할 수 있는 특성을 갖기 때문에 상기 기판의 생명주기(Life cycle)를 연장시킬 수 있을 뿐만 아니라 디캡 공정시간을 절감시킬 수 있는 장점이 발생한다.

<58> 이하, 본 발명의 세정액 및 세정 방법을 적용하여 기판의 세정 공정을 일 실시예를 참조하여 설명하기로 한다.

<59> 실시예 1

<60> 도 1은 본 발명의 제1실시예로서 기판의 베벨 부위에 존재하는 질화막을 제거하기 위한 방법을 나타내는 공정 순서도이다.

<61> 도 1을 참조하면, 먼저, 소정의 패턴들이 형성된 기판 상에 질화막 또는 질화막/산화막 증착공정이 수행된 기판을 마련한다.(S100) 상기와 같이 질화막 형성공정을 수행할 경우 상기 기판의 상면뿐만 아니라 기판의 베벨 부위에도 상기 질화막이 형성된다. 이때, 상기 기판의 베벨 부위에 존재하는 질화막은 이후 반도체 소자를 형성하기 위한 단위공정을 수행할 때 파티클 형태로 기판의 상면으로 떨어져 나오기 때문에 반도체 소자의 수율을 감소시키는 역할을 한다.

<62> 이어서, 상기 기판의 베벨 부위에 존재하는 질화막을 제거하기 위해서, 먼저 10 내지 35 중량%의 불화수소산(HF), 10 내지 35 중량%의 불화암모늄(NH_4F) 및 30 내지 80 중량%의 탈 이온수(H_2O)를 포함하는 질화막 제거용 세정액을 마련한다.(S110)

<63> 이어서, 상기 세정액을 적용하여 상기 기판의 베벨 부위에 존재하는 질화막제거한다.(S120) 이때, 상기 세정액은 15 내지 30℃의 온도로 유지된다.

<64> 이하에서, 상기 기판의 베벨 부위에 존재하는 질화막의 제거하는 방법을 구체적으로 나타내기로 한다. 1) 기판을 세정액에 침시켜 상기 질화막을 제거하는 방법은, 먼

저 상기 기판의 상면에 포토레지스트 막을 도포한 후 상기 기판을 세정액에 소정의 시간 동안 함침시켜 상기 기판의 베벨 부위에 존재하는 질화막을 제거한다.

<65> 2) 기판의 베벨 부위만 세정액을 제공하여 상기 질화를 제거하는 방법은, 먼저 미세한 노즐을 통해 세정액을 기판의 베벨 부위로 분출시키는 장치를 이용하여 회전하는 기판의 베벨 부위에만 상기 세정액을 제공한다. 상기 세정액을 소정의 시간동안에 기판의 베벨 부위에만 제공함으로써 기판의 베벨 부위에 존재하는 질화막을 제거할 수 있다.

<66> 여기서, 본 발명의 세정액은 종래의 인산 세정액 보다 낮은 점도를 갖기 때문에 상기 2) 방법을 적용하여 기판의 베벨 부위의 질화막의 제거가 가능하다. 이로 인해, 기판에 별도의 포토레지스트 막 형성공정을 수행하지 않아도 되기 때문에 반도체 공정의 스투풋을 향상시킬 수 있다.

<67> 이어서, 상기 기판의 베벨 부위에 존재하는 질화막이 제거된 기판을 탈 이온수를 이용하여 기판에 잔류해있는 세정액을 행구어낸 후 상기 기판에 존재하는 탈 이온수를 제거하기 위한 건조 공정을 수행한다.(S130,S140)

<68> 상기와 같은 세정 방법은 단일의 세정공정을 통하여 기판의 손상 없이 파티클을 유발하는 베벨 부위의 질화막 또는 질화막/산화막을 보다 빠르게 제거할 수 있는 특성을 갖기 때문에 단 시간 내에 세정 공정을 수행할 수 있는 장점을 갖는다.

<69> 실시예 2

<70> 도 2는 본 발명의 제2실시예로서 기판의 저면에 존재하는 질화막을 제거하기 위한 방법을 나타내는 공정 순서도이다.

- <71> 도 2를 참조하면, 먼저, 소정의 패턴들이 형성된 기판 상에 질화막 또는 질화막/산화막 증착공정이 수행된 기판을 마련한다.(S200)
- <72> 상기 증착공정을 수행할 경우 상기 기판의 상면뿐만 아니라 기판의 저면에도 상기 막질이 형성된다. 이로 인해, 상기 기판의 저면 존재하는 막질은 이후 반도체 소자를 형성하기 위한 단위공정을 수행할 때 파티클 형태로 하부에 존재하는 기판으로 떨어져 나와 반도체 소자의 수율을 감소시키는 역할을 하기 때문에 제거해야 한다.
- <73> 이어서, 상기 기판의 저면에 존재하는 질화막을 제거하기 위해 먼저, 10 내지 35 중량%의 불화수소산(HF), 10 내지 35 중량%의 불화암모늄(NH₄F) 및 30 내지 80 중량%의 탈 이온수(H₂O)를 포함하는 질화막 제거용 세정액을 마련한다.(S210)
- <74> 이어서, 상기 세정액을 적용하여 상기 기판의 저면에 존재하는 질화막을 제거한다.(S220) 이때, 상기 세정액은 15 내지 30℃의 온도로 유지된다.
- <75> 이하에서, 상기 기판의 저면에 존재하는 질화막을 제거하는 방법을 구체적으로 나타내면, 먼저 상기 기판의 상면에 포토레지스트 막을 도포한 후 상기 기판을 세정액에 소정의 시간동안 침지시킴으로써 상기 기판의 저면에 존재하는 질화막이 제거된다.
- <76> 이어서, 상기 세정액으로 인해 기판의 저면에 존재하는 막질이 제거된 기판을 탈 이온수를 이용하여 기판에 잔류해있는 세정액을 행구어낸 후 상기 기판에 존재하는 탈 이온수를 제거하기 위한 건조 공정을 수행한다.(S230,S240)
- <77> 상기와 같은 세정액 방법은 단일의 세정공정을 통하여 기판의 손상 없이, 파티클을 유발하는 기판의 저면에 존재하는 질화막을 보다 빠르게 제거할 수 있는 특성을 갖기 때문에 단 시간 내에 세정 공정을 수행할 수 있는 장점을 가지고 있다.

<78> 실시예 3

<79> 도 3은 본 발명의 제3실시예로서 모니터링 기판을 재활용하기 위한 세정 방법을 나타내는 공정 순서도이다.

<80> 도 3을 참조하면, 먼저, 모니터링 기판(Monitoring wafer) 또는 더미 기판(Dummy wafer) 상에 질화막 증착공정을 수행하여 상면에 질화막이 존재하는 모니터링 기판(Monitoring wafer) 또는 더미 기판(Dummy wafer)을 마련한다.(S300)

<81> 여기서, 상기 모니터링 기판 또는 더미 기판은 증착 공정에 의해 형성되는 막질이 일정한 두께를 갖는가 및 막질의 상태는 어떠한가를 판단하기 위한 측정용 기판이다. 상기 측정용 기판은 일정 횟수를 사용한 이후 디캡(Decap)공정을 수행하여 다시 재활용해야 한다. 그러나, 상기 측정용 기판을 재활용하기 위한 측정용 기판의 디캡 공정시 하부막질의 손상으로 인해 생명주기가 짧아지기 때문에 상기 반도체 제조 공정의 원가 상승을 초래하는 문제점이 발생된다. 따라서, 상기 디캡 공정은 기판의 하부막질의 손상 없이 수행해야 한다.

<82> 이어서, 상기 측정용 기판의 상면에 존재하는 질화막을 제거하기 위해 먼저, 10 내지 35 중량%의 불화수소산(HF), 10 내지 35 중량%의 불화암모늄(NH₄F) 및 30 내지 80 중량%의 탈 이온수(H₂O)를 포함하는 질화막 제거용 세정액을 마련한다.(S310)

<83> 이어서, 상기 세정액에 상기 측정용 기판을 소정의 시간동안 침지함으로써 상기 하부막질의 손상 없이 상기 측정용 기판의 상면에 존재하는 질화막을 제거한다.(S320) 이때, 상기 세정액은 15 내지 30℃의 온도로 유지된다.

- <84> 이어서, 상기 세정액으로 인해 측정용 기판의 상면에 존재하는 질화질이 제거된 측정용 기판을 탈 이온수를 이용하여 기판에 잔류해있는 세정액을 행구어낸 후 상기 측정용 기판에 잔류해 있는 탈 이온수를 제거하기 위한 건조 공정을 수행한다.(S330,S340)
- <85> 상기와 같은 세정액 방법을 적용된 측정용 기판의 디캡공정을 수행함으로써 상기 측정용 기판의 하부 막질의 손상 없이 측정용 기판의 상부에 형성된 질화막을 빠르게 제거된다. 이로 인해, 측정용 기판의 생명주기를 연장시켜 반도체 제조 공정의 비용을 절감시킬 수 있다.

<86> 시험예 1

- <87> 본 발명의 질화막 제거용 세정액에 함유되어 있는 불화수소산, 불화암모늄 및 탈 이온수의 조성비 및 상기 세정액의 온도 변화에 따른 질화막의 식각 속도를 실험하였다.

<88> 【표 1】

세정액의 조성비 및 온도 변화에 따른 질화막의 세정 평가 결과

HF : NH ₄ F : H ₂ O 세정액의 조성비(Wt%)	세정액의 온도 (℃)	식각속도 (Å/min)	결과 평가 (세정 10min)
20: 0: 80	20	120	×
25: 10: 65	20	250	△
25: 20: 55	20	300	0
13: 17: 70	20	140	×
17: 27: 56	20	150	△
20: 0: 80	30	250	○
25: 10: 65	30	300	◎
25: 20: 55	30	500	◎

- <89> * 결과 평가 : 우수; ◎, 양호; 0, 보통; △, 불량; X

- <90> 여기서, 상기 실험방법은 1800Å의 두께를 갖는 질화막이 형성된 실리콘 기판을 조성비 및 온도가 변화를 갖는 세정액에 각각 10분 동안 함침시킨다. 이어서, 상기 세정액

에 함침된 기판을 탈 이온수를 이용하여 린스한 후 상기 기판을 건조시킨다. 그리고, 상기 단위 공정들이 수행된 실리콘 기판에 형성된 질화막의 존재 여부 및 두께를 측정하였다.

<91> 상기 표 1에서 알 수 있듯이 세정액의 온도가 20℃에서 30℃로 증가할 때 상기 질화막의 식각속도가 2배 이상으로 증가되는 것을 확인할 수 있다. 이는 상기 세정액의 온도가 세정액의 조성비의 변화보다 큰 영향력을 갖는다는 것을 알 수 있다.

<92> 또한, 동일한 온도 조건하에서 상기 세정액의 불화수소산 함량이 증가할 경우 질화막의 식각속도가 증가되고, 상기 세정액의 불화수소산 함량이 일정한 상태에서 불화암모늄의 함량이 증가될 경우에도 질화막의 식각속도가 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

<93> 그리고, 표 1에서 평가 결과가 우수(◎), 양호(○)로 나타나는 세정액을 적용하여 1800Å의 질화막이 형성된 기판을 10분 동안 세정한 후 기판의 성분을 분석하면, 상기 기판에서는 실리콘(Si) 성분만 관찰된다. 반면에 평가 결과가 보통(△) 및 불량(X)으로 나타나는 세정액을 적용하여 1800Å의 질화막이 형성된 기판을 10분동안 세정한 후 기판의 성분을 분석하면, 상기 기판에서는 실리콘(Si) 및 질화물(N) 성분이 관찰되는 것을 확인할 수 있었다.

【발명의 효과】

<94> 상술한 바와 같은 본 발명의 세정액은 반도체 기판의 베벨 부위 및 저면에 흡착되어 질화막 또는 질화막/산화막을 기판의 손상 없이 제거할 수 있을 뿐만 아니라 종래의 인산 세정액 보다 빠르게 상기 질화막을 제거할 수 있는 특성을 갖고 있다. 이로 인해,

기판의 일부 영역에 흡착되어 있는 질화막을 제거하는 세정공정의 시간을 단축시켜 반도체 장치 제조의 스루풋을 향상시킬 수 있다.

<95> 또한, 상기 세정액은 반도체 제조 공정의 모니터링 기판의 재활용하는 디캡(Decap) 공정에서 기판의 손상 없이 상기 모니터링 기판의 상면에 형성되어 있는 질화막 제거할 수 있기 때문에 반도체 제조 공정의 원가를 절감할 수 있다.

<96> 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

10 내지 35 중량%의 불화수소산(HF), 10 내지 35 중량%의 불화암모늄(NH₄F) 및 30 내지 80 중량%의 탈 이온수(H₂O)를 포함하는 질화막 제거용 세정액.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 불화수소산, 불화암모늄 및 탈 이온수를 포함하는 세정액은 기판의 베벨 부위에 존재하는 질화막 또는 질화막/산화막을 제거하는데 사용되는 것을 특징으로 하는 질화막 제거용 세정액.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 불화수소산, 불화암모늄 및 탈이온수를 포함하는 세정액은 기판의 저면에 존재하는 질화막 또는 질화막/산화막을 제거하는데 사용되는 것을 특징으로 하는 질화막 제거용 세정액.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 불화수소산, 불화암모늄 및 탈이온수를 포함하는 세정액은 모니터 링 기판 및 더미 기판 상에 존재하는 질화막을 제거하기 위한 디캡(Decap)공정시 적용되는 것을 특징으로 하는 질화막 제거용 세정액.

【청구항 5】

(a) 10 내지 35 중량%의 불화수소산(HF), 10 내지 35 중량%의 불화암모늄(NH₄F) 및 30 내지 80 중량%의 탈 이온수(H₂O)를 포함하는 세정액을 마련하는 단계;

(b) 상기 세정액을 반도체 기판의 베벨 부위로 제공함으로써 상기 반도체 기판의 베벨 부위에 흡착되어 있는 막질을 제거하는 단계;

(c) 상기 반도체 기판의 베벨 부위에 잔류하는 세정액을 제거하기 위해 상기 반도체 기판을 린스하는 단계; 및

(d) 상기 반도체 기판을 건조시키는 단계를 포함하는 기판의 세정 방법.

【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 세정액은 인산을 포함하는 종래의 세정액 보다 낮은 점성 및 질화막에 대한 높은 식각 속도를 갖는 것을 특징으로 기판의 세정 방법.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 세정액은 15 내지 35℃의 온도로 유지되는 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 세정 방법.

【청구항 8】

제5항에 있어서, 상기 세정액은 노즐을 통하여 상기 반도체 기판의 베벨 부위로 제공되는 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 세정 방법.

【청구항 9】

제5항에 있어서, 상기 베벨 부위에 존재하는 막질은 질화막, 산화막/질화막 및 질화막/산화막 중에서 어느 하나를 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 세정 방법.

【청구항 10】

(a) 10 내지 35 중량%의 불화수소산(HF), 10 내지 35 중량%의 불화암모늄(NH_4F) 및 30 내지 80 중량%의 탈 이온수(H_2O)를 포함하는 세정액을 마련하는 단계;

(b) 상기 세정액에 반도체 기판을 침시킴으로써 상기 반도체 기판의 저면에 흡착되어 있는 막질을 제거하는 단계;

(c) 상기 반도체 기판에 잔류하는 세정액을 제거하기 위해 상기 반도체 기판을 린스하는 단계; 및

(d) 상기 반도체 기판을 건조시키는 단계를 포함하는 기판의 세정 방법.

【청구항 11】

제10항에 있어서, 상기 세정액은 인산을 포함하는 종래의 세정액 보다 낮은 점성 및 질화막에 대한 높은 식각 속도를 갖는 것을 특징으로 기판의 세정 방법.

【청구항 12】

제11항에 있어서, 상기 세정액은 15 내지 35℃의 온도로 유지되는 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 세정 방법.

【청구항 13】

제10항에 있어서, 상기 반도체 기판은 질화막, 산화막/질화막 및 질화막/산화막 형성공정 중에서 선택된 어느 하나의 공정이 수행된 기판이고, 상기 기판의

상면에는 포토레지스트 막이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 세정 방법.

【청구항 14】

제10항에 있어서, 상기 반도체 기판의 저면에 흡착되어 있는 막질은 질화막, 산화막/질화막 및 질화막/산화막 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 반도체 장치의 세정 방법.

【청구항 15】

(a) 10 내지 35 중량%의 불화수소산(HF) 10 내지 35 중량%의 불화암모늄(NH_4F) 30 내지 80 중량%의 탈 이온수(H_2O)를 포함하는 세정액을 마련하는 단계;

(b) 상기 세정에 측정용 기판을 함침시킴으로써 상기 측정용 기판의 상면에 증착되어 있는 질화막을 하부 막질의 손상 없이 제거하는 단계;

(c) 상기 질화막이 제거된 측정용 기판에 잔류하는 세정액을 제거하기 위해 상기 측정용 기판을 린스하는 단계; 및

(d) 상기 측정용 기판을 건조시키는 단계를 포함하는 기판의 세정 방법.

【청구항 16】

제15항에 있어서, 상기 세정액은 인산을 포함하는 종래의 세정액보다 낮은 점성 및 질화막에 대한 높은 식각 속도를 갖는 것을 특징으로 기판의 세정 방법.

【청구항 17】

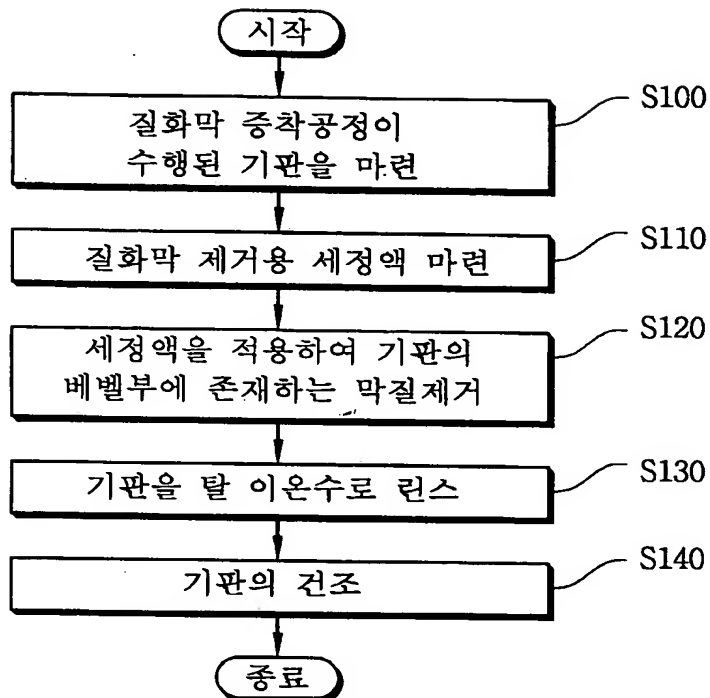
제16항에 있어서, 상기 세정액은 15 내지 35℃의 온도로 유지되는 것을 특징으로 하는 기판의 세정 방법.

【청구항 18】

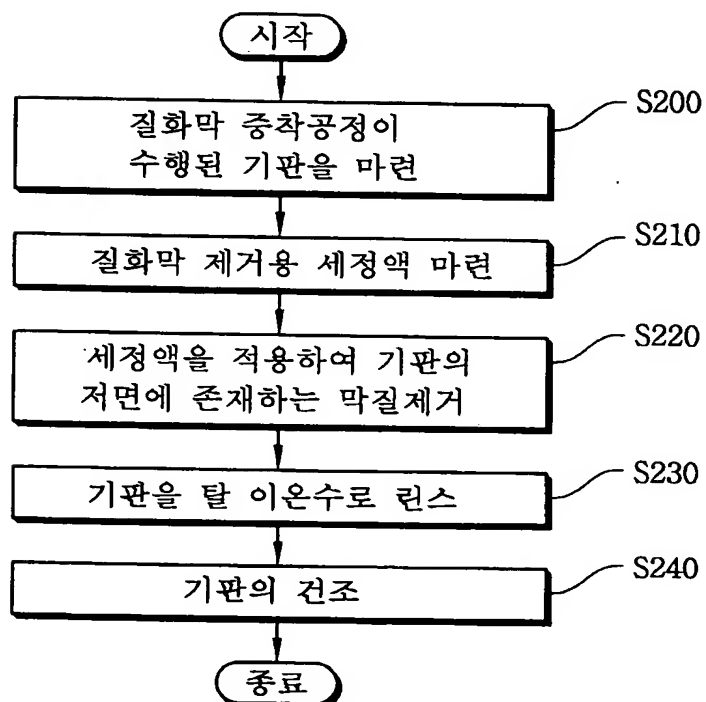
제18항에 있어서, 상기 측정용 기관은 모니터링 기관 또는 더미 기관중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 기관의 세정 방법.

【도면】

【도 1】



【도 2】





【도 3】

